

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-23734

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)2月1日  
B 01 J 12/02 6639-4G  
19/26 6639-4G  
// C 01 G 23/07 7202-4G 審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 微粒子の製造方法とその装置

⑰ 特 願 昭61-167303

⑱ 出 願 昭61(1986)7月16日

⑲ 発 明 者 後 藤 昭 博 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内  
⑲ 発 明 者 河 村 光 隆 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内  
⑲ 発 明 者 伊 ヶ 崎 文 和 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内  
⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
㉑ 指定代理人 工業技術院 化学技術研究所長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

微粒子の製造方法とその装置

## 2. 特許請求の範囲

1. 反応性ガスA中に多孔質壁を通して反応性ガスBを導入し、前記反応性ガスAと前記反応性ガスBとを反応させて微粒子状生成物を形成させることを特徴とする微粒子の製造方法。
2. 多孔質管から間隙を置いて外管を設けて二重管を形成し、前記内管には反応性ガスAが導入され、前記間隙には反応性ガスBが前記反応性ガスAよりも高圧で供給されることを特徴とする微粒子の製造装置。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は微粒子の製造方法とその装置に関し、より詳細には回収率を向上せしめた微粒子の製造方法とその装置に関する。

(従来技術)

光ファイバー製造用原料、高純度セラミックス用原料などを、有機化合物ガスあるいは無機化合物ガスの熱分解反応、または異種類の有機化合物ガスあるいは無機化合物ガスのガス反応によって微粒子の形状で製造する新しい技術が、近年開発されつつある。

しかしながら、かかる製造技術を工業化する場合、生成した微粒子の回収が問題になる。

特に高温の微粒子は反応器、輸送管路での内外の温度差に起因して管壁等に付着しやすく、歩留りの低下が懸念される。

また、微粒子の製造技術には、前述の有機化合物ガスの熱分解反応以外に、微粒子素材を高温プラズマガスにより熔融、気化させた後に、冷却、凝縮させて微粒子を製造する方法がある。

しかしながら、この方法の工業化においても、反応器、輸送管路の壁面における冷却、凝縮作用による微粒子の付着のために、生成物回収率の低下が問題となる。

(発明の目的)

本発明は、上記したように近年開発されつつある技術の工業化において予測される問題点の解決方法とその装置を提供することを目的とするものである。

#### (発明の構成)

上記目的を達成する本発明の微粒子の製造方法は、反応性ガスA中に多孔質壁を通して反応性ガスBを導入し、前記反応性ガスAと前記反応性ガスBを反応させて微粒子状生成物を形成させることを特徴とするものである。

また、かかる製造方法の実施に使用される本発明の微粒子の製造装置は、多孔質内管から間隙を置いて外管を設けて二重管を形成し、前記内管には反応性ガスAが導入され、前記間隙には反応性ガスBが前記反応性ガスAよりも高圧で供給されることを特徴とするものである。

以下、本発明について詳述する。

第1図および第2図は本発明の微粒子の製造装置の要部概要を示す実施例であり、内管1から間隙を置いて外管2が設けられて、二重管3

が形成されている。

二重管3は後述する微粒子形成反応の均一化の観点からすれば、同心二重管であることが好ましい。

なお、内管1は支持部材4によって外管内壁に支持されている。

内管1と外管2との間隙5は、後述するように反応性ガスBの流通路であり、内管1の外径と外管2の内径を選択することによって、適宜選定することができる。

ここで本発明においては、内管1として多孔質管壁を有する内管、たとえばセラミックス、金属の粉末焼結管、金網の焼結管等が用いられる。

孔径は目的とする微粒子の種類、性状によっても異なるが、通常では数 $\mu$ ～数十 $\mu$ 、好ましくは数 $\mu$ ～10 $\mu$ であり、空孔率には特に制限はなく、反応性ガスBの透過量に応じて選択される。

かかる本発明の微粒子製造装置においては、

内管1に反応性ガスAが供給され、一方、間隙5には反応性ガスBが供給される。

この際、反応性ガスBは、内管1管壁の多孔質孔径、空孔率、また反応性ガスA流量との反応量論比にも依存するが、反応性ガスAよりもわずかに高圧に保たれる。すると、反応性ガスBは内管1の多孔質管壁を通過して内管1内に導入され、内管1内において反応性ガスAと反応性ガスBが反応して微粒子が形成される。

ここで反応性ガスAとしては、たとえば四塩化チタン、四塩化ケイ素、シラン( $\text{SiH}_4$ )等の蒸気を挙げることができる。

また、反応性ガスBは反応性ガスAと異種類であり、反応性ガスAとの反応によって微粒子の形成可能なガスであり、たとえばアンモニア、メタン等が用いられ、また上記反応性ガスAを反応性ガスBとして、上記反応性ガスBを反応性ガスAとして使用することもできる。

あるいは、反応性ガスAとして熱分解可能ガスを使用し、反応性ガスBとして不活性ガスを

使用することにより熱分解させて微粒子を形成させることもできる。

かかる熱分解反応の場合には、反応性ガスAとして4塩化チタン、四塩化ケイ素等の金属ハロゲン化物蒸気、または金属アルコキシドの蒸気等が用いられ、不活性ガスとしては窒素、アルゴン等が用いられる。

或いは、反応性ガスAとして不活性ガスを用い、反応性ガスBとして上記反応性ガスAを用いても良い。

更に内管1内に導入される反応性ガスAとして、微粒子、たとえばセラミックス、金属微粒子等を含む反応性ガスA'を用いることもできる。

この場合には反応性ガスA'と反応性ガスBとの反応生成物を微粒子表面に形成させて、微粒子をコーティングすることができる。

一般に反応性ガスAと反応性ガスBとの反応には高温状態が必要であるが、高温状態の保持は製造装置である二重管等を高周波炉内に設置

するか、あらかじめ反応性ガスA、Bをプラズマ状態として導くことによって達成することができる。

内管1の管壁を通過して内管1内に導入された反応性ガスBは、内管1内において反応性ガスAと混合され、内管1を流れる間に均一混合が促進されると共に反応性ガスBとの反応によって微粒子が形成される。

このように、高温ガス反応によって生成した微粒子は拡散あるいは内管内外の温度差による熱力を受ける。

特に高温反応で生成した微粒子は熱力の影響を大きく受け、内管壁へ動こうとする。

従来の製造方法では、生成した微粒子がこの熱力によって管壁に付着し、回収率が著しく低下して、工業化の欠点となっていた。

ところが本発明では多孔質の内管壁から放出される反応性ガスBによって管壁への付着が著しく低減され、回収率の向上がはかれるのである。

壁を経て内管1内に導入して反応させることにより、微粒子表面に新しい物質を管壁面への付着を防止しつつ形成させることができる。

なお、本発明によって製造された微粒子の回収は、形成された微粒子含有ガスを熱交換器等の冷却装置で冷却し、熱力を利用して冷却装置の熱交換壁面に付着させることに行なわれる。

更にまた、本発明の装置は微粒子を含む高温ガス中の含塵濃度測定の際に、粒度測定装置のための希釈装置としても使用することもできる。  
(発明の効果)

以上述べたように本発明の微粒子の製造方法および装置によれば、多孔質内管の管壁を経て反応性ガスBを反応性ガスA中に導入することによって内管内壁面への付着を防止しつつ微粒子を形成させることができ、従来の欠点とされていた、付着による微粒子回収率の低下を防止することができる。

反応性ガスAおよびBとしては種々の選定が可能であり、各種の微粒子を容易に製造するこ

また、反応性ガスAとB間の反応の制御は、内管壁の空孔率、間隙5に導入する反応性ガスBの圧力、すなわち流量によって制御することができる。

間隙保持用の支持部材4は、一般には反応性ガスBが自由に通過できるようになっているが、場合によっては間隙を気密に封ずる気密支持部材とすることもできる。

すなわち間隙5を気密支持部材によって複数の空間に区分し、これら空間ごとにガス導入口を設け、多種類の反応性ガスを内管1の多孔質管壁を経て内管1内に導入して順次連続的に反応させることができる。

たとえば本発明によって製造された微粒子を別の装置に導く場合、気密支持部材を使用した二重管によって不活性ガスを反応性ガスBとして導入すれば微粒子の管壁への付着を防止しつつ輸送することができる。

更に本発明により製造された微粒子を含むガスに、別種の反応性ガスCを間隙5から多孔質

とができる。

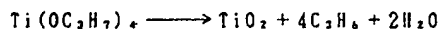
また生成した微粒子を含むガスに、更に他種類の反応性ガスを供給して、微粒子表面に更に他の生成物を形成させることも可能である。

しかも本発明の微粒子製造装置は、多孔質内管および外管からなる二重管のみを要部とするものであり、構造が極めて簡単である。

以下、本発明の実施例を述べる。

#### 実施例

下記反応式に従い、チタンテトライソプロポキシド蒸気の熱分解による酸化チタン微粒子の製造を行なった。



反応条件は下記のものであった。

多孔質内管…管径10mm、孔径平均10μm。

外管…管径20mm。

反応温度 400℃。

チタンテトライソプロポキシドを窒素により1%以下にうすめたものを反応性ガスAとして上記内管に、流量20cc/secで供給した。

一方、上記内管と外管との間に反応性ガスBとして $N_2$ ガスを、平均 $0.2 \text{ l/min/cm}$ の流量、 $0.1 \text{ kg/cm}$ 以下の圧力で供給した。

この結果、収率90%以上で $TiO_2$ 微粒子を得た。内管内壁への $TiO_2$ 微粒子の付着は、ほとんど見られなかった。

#### 比較実施例

上記実施例において外管のみを用い、チタノテトライソプロポキシド蒸気中に $N_2$ ガスを供給して $TiO_2$ 微粒子を製造した。

反応条件は実施例と同様である。

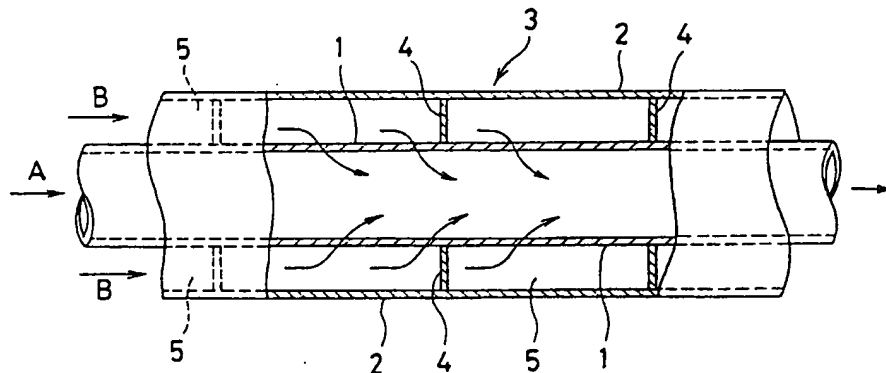
この結果、管内壁への付着が著しく、得られた $TiO_2$ 微粒子は収率30%にすぎなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の微粒子製造装置の概要を示す部分切欠側面図、第2図はその横断面図である。

1…多孔質内管、2…外管、5…間隙、A…反応性ガスA、B…反応性ガスB。

第1図



第2図

